

ADHESIVE COMPOSITION FOR DENTAL USE**Publication number:** JP9309811**Publication date:** 1997-12-02**Inventor:** OGURI MAKOTO; KAZAMA HIDEKI; SATO TAKESHI**Applicant:** TOKUYAMA CORP**Classification:****- international:** **A61K6/00; C09J4/00; A61K6/00; C09J4/00; (IPC1-7):**
A61K6/00; C09J4/00**- european:****Application number:** JP19960127446 19960522**Priority number(s):** JP19960127446 19960522**Report a data error here****Abstract of JP9309811**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition causing to drop-off of its polymerization degree, and especially effective for bonding the dentine to prosthetic material such as metal or ceramic.

SOLUTION: This adhesive composition for dental use comprises (A) 100 pts.wt. of an acidic group-bearing polymerizable monomer of e.g. formula I (R1 is H, methyl, etc.; Z is oxycarbonyl group, amido group, etc.; R2 is a lone pair, 1-30C organic residue, etc.; X is phosphate group, etc.; (1) is a positive number of 1-4; (m) and (n) are each positive number of 1 or 2; when Z is oxycarbonyl or amido, R2 is not a lone pair), (B) 0.01-20 pts.wt. of an aryl borate compound of formula II (R<3> , R<4> and R<5> are each an alkyl, etc.; R<6> and R<7> are each H, a halogen, etc.; L<+> is a metallic cation, etc.) (e.g. a trialkylphenylboron) and (C) 50-900 pts.wt. of a filler.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/00			A 6 1 K 6/00	A
C 0 9 J 4/00	J B G		C 0 9 J 4/00	J B G

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平8-127446	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月22日	(72) 発明者	小栗 真 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	風間 秀樹 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	佐藤 猛 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54) 【発明の名称】 歯科用接着性組成物

(57) 【要約】
【課題】 酸性基含有重合性単量体が存在する酸性条件下においても、高い歯質接着強度を有する歯科用接着性組成物を提供する。
【解決手段】 100重量部の酸性基含有重合性単量体、0.01~20重量部のアリールボレート化合物及び50~900重量部の充填剤を含んでなる歯科用接着性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)酸性基含有重合性単量体 100重量部、(B)アリールボレート化合物 0.01~20重量部、及び(C)充填剤 50~900重量部を含んでなることを特徴とする歯科用接着性組成物。

【請求項2】(A)酸性基含有重合性単量体 100重量部、(B)アリールボレート化合物 0.01~20重量部、(C)充填剤 (A)と(D)の合計100重量部に対して50~900重量部、及び(D)重合性単量体{(A)成分を除く}10~900重量部を含んでなることを特徴とする歯科用接着性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、歯科用材料、特に歯科用の接着材料として有用な組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、齲蝕等により損傷を受けた歯の修復には、金属やセラミックス等の補綴物をリン酸亜鉛セメント、ユージノールセメント等で接着させていた。しかし、これらの材料は歯質との接着力が弱く、脱落や二次齲蝕等の問題が生じており、この欠点を改良する目的でレジンセメント等の接着材料が開発されてきた。これらの接着材料には酸性基含有重合性単量体が含まれているものが多いが、このような酸性条件下では、一般的なレドックス開始剤である過酸化物/3級アミンからなる重合触媒を用いた場合にはアミンの4級化で重合性が低下し、臨床上十分な接着力が得られなかったり、また着色するなどの問題点があった。

【0003】一方、有機ホウ素化合物をラジカル重合開始剤に用いる例として、トリアルキルホウ素化合物を酸素の存在下分解して重合性不飽和化合物を重合させることが知られている。しかし、有機ホウ素化合物は空気中では非常に不安定で発火等の危険性があり、一般的に用いるのは困難であった。

【0004】また、特開平6-329712及び特開平8-3210には酸性化合物、重合性不飽和化合物及び4配位ホウ素化合物であるボレート系重合開始剤からなる重合性組成物が開示されている。しかし、ここで用いられている酸性化合物は、ボレートを分解してラジカルを発生させる為に添加されておりそれ自体は重合しない為、硬化体の強度が十分に得られず、歯科用の接着材料として用いた場合には強度が不十分であった。また、術後に重合しない酸が残った状態では歯髄へのダメージが懸念される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸性基含有重合性単量体が存在する酸性条件下においても、高い接

着強度を示す歯科用接着性組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた結果、酸性基含有Zがエステル基またはアミド基の場合にはR₂は結合手とはならない。重合性単量体、アリールボレート化合物及び充填剤を組合せることにより、酸性条件下においても重合性が高く歯質との接着性に優れることを見いだした。

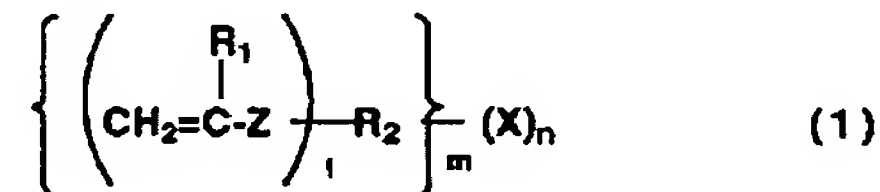
【0007】即ち、本発明は、(A)酸性基含有重合性単量体 100重量部、(B)アリールボレート化合物 0.01~20重量部、及び(C)充填剤 50~900重量部を含んでなる歯科用接着性組成物である。

【0008】本発明に使用する(A)成分である酸性基含有重合性単量体は、1分子中に少なくとも1つの酸性基と少なくとも1つの重合性不飽和基を持つ重合性単量体であれば特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。

【0009】酸性基としてはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン酸基等が好ましい。代表的なリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、及びスルホン酸基を有する重合性単量体を下記一般式(1)で示す。

【0010】

【化1】

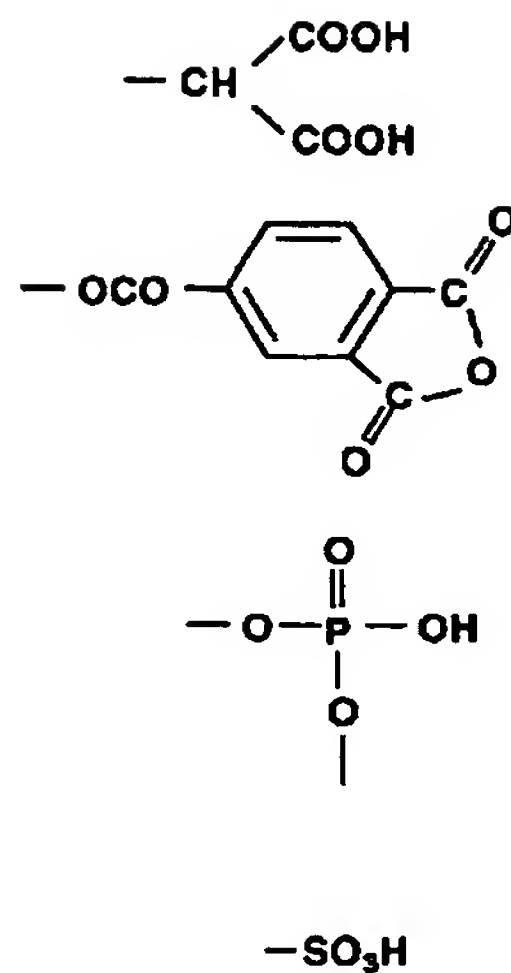
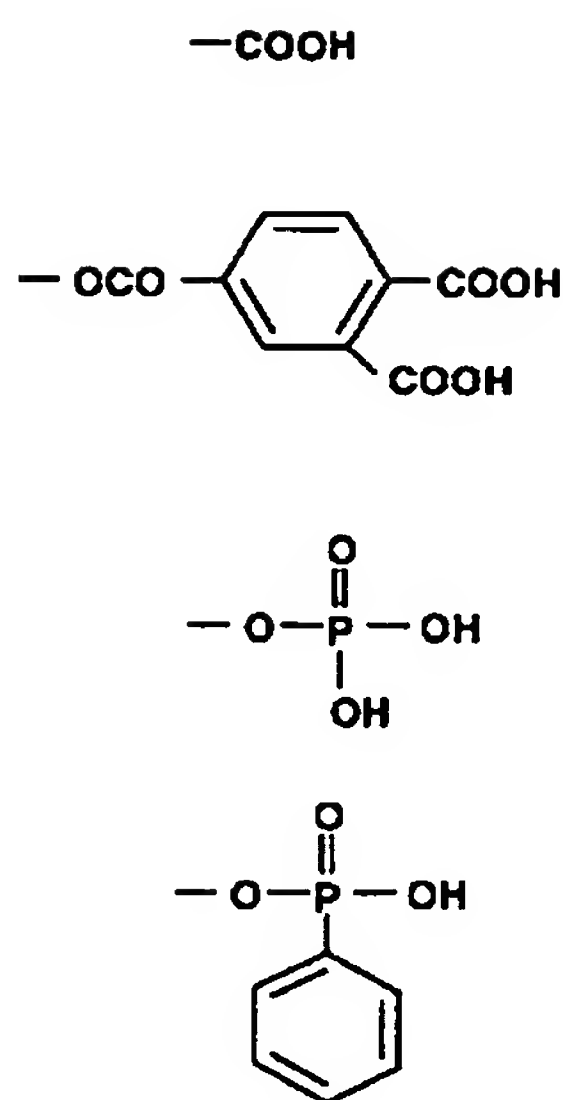


【0011】[上記一般式中、R₁は水素原子又はメチル基、Zはオキシカルボニル基(-COO-)、アミド基(-CONH-)、またはフェニレン基(-C₆H₄-)を表し、R₂は結合手、またはエーテル結合及び/又はエステル結合を有していてもよい2~6価の炭素数1~30の有機残基、Xはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、又はスルホン酸基を含有する基を表し、lは1~4の正数を、mおよびnは1又は2の正数を表す。但し、Zがオキシカルボニル基またはアミド基の場合にはR₂は結合手とはならない。]

上記一般式(1)中、Xはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン酸基を含有する基であり、その構造は特に限定されることはないが、好ましい具体例は次の通りである。

【0012】

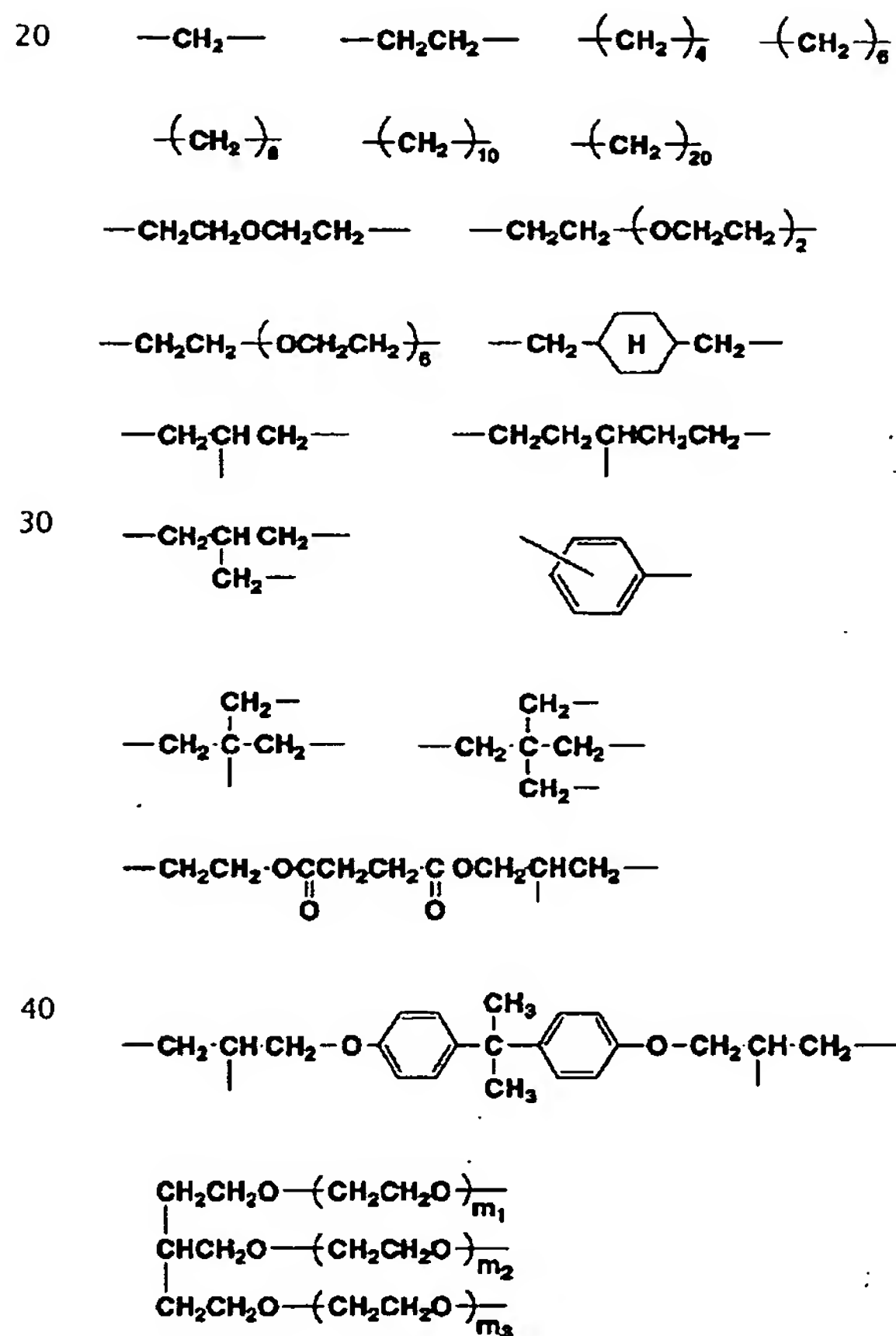
【化2】



【0013】上記一般式(1)中、R₂の構造は特に制限されることなく、結合手、または公知のエーテル結合及び／またはエステル結合を有してもよい2～6価の炭素数1～30の有機残基が採用され得るが、該有機残基を具体的に例示すると次の通りである。尚、R₂が結合手の場合とは基Zと基Xが直接結合した状態をいい、Zがオキシカルボニル基またはアミド基の場合にはR₂は結合手とはならず、上記有機残基となる。

【 0 0 1 4 】

【化3】



【0015】一般式(1)で表される酸性基含有重合性単量体の好ましい具体例を挙げると次の通りである。

50 [0 0 1 6]

(4)

特開平9-309811

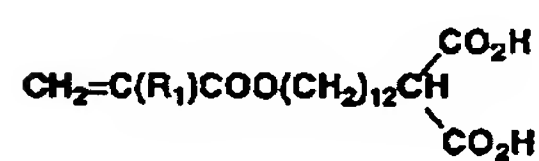
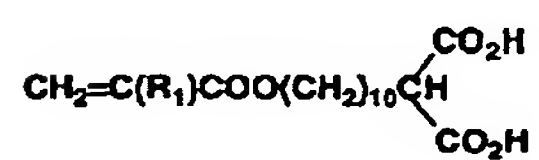
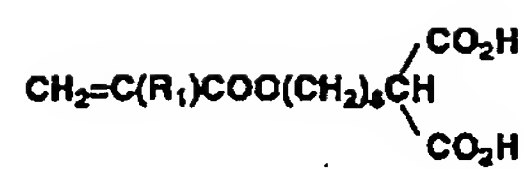
6

5

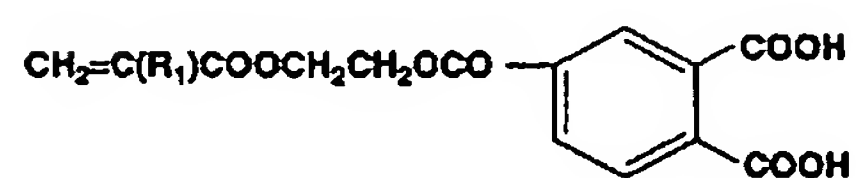
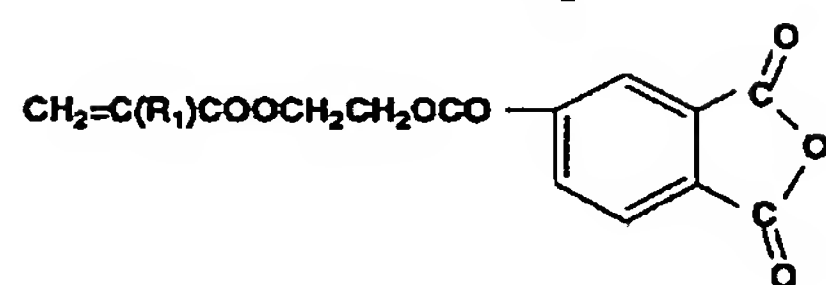
【化4】

【0017】

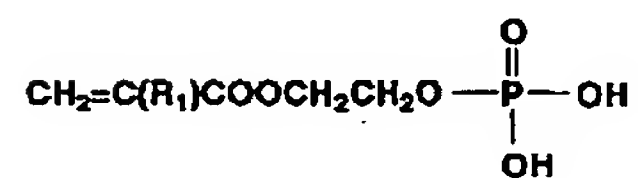
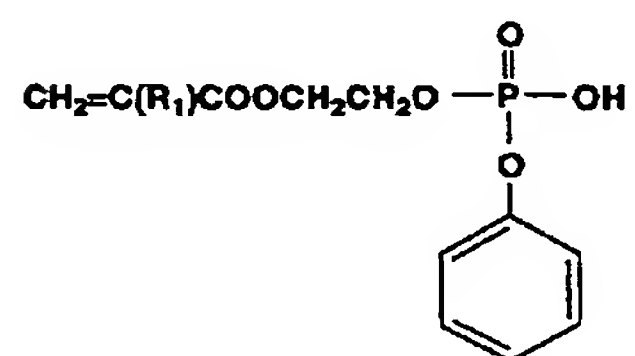
【化5】



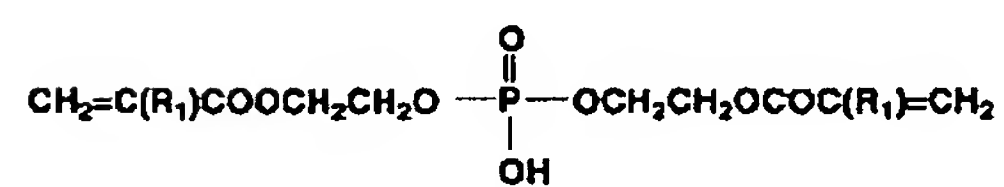
10

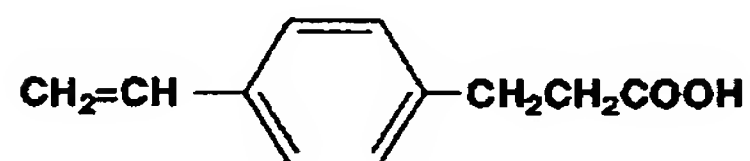
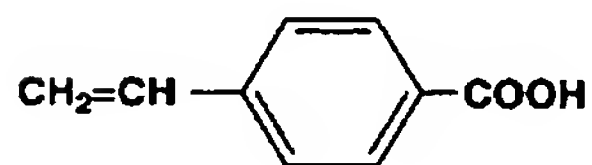


20



30



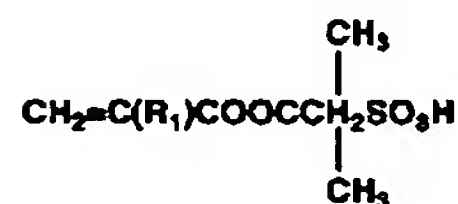


【0019】

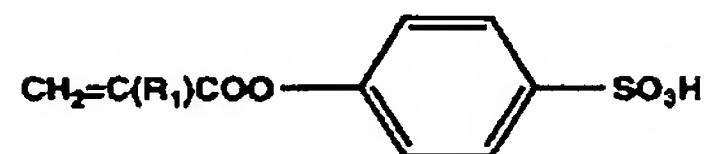
【化7】

(6)

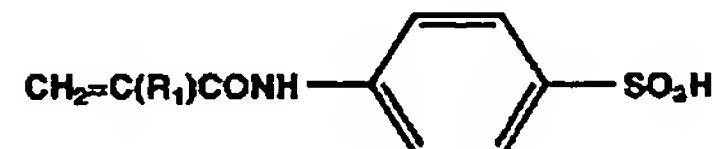
特開平9-309811



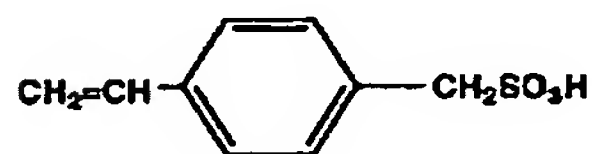
10



20



30



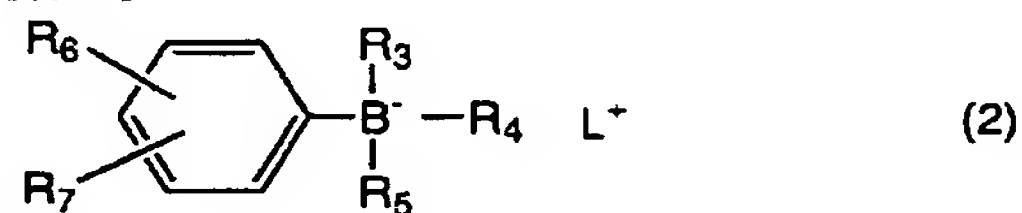
【0020】その他、ビニル基に直接リン酸基が結合したビニルホスホン酸類や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸等も酸性基含有重合性単量体の好ましい具体例として挙げられる。

【0021】これらの酸性基含有重合性単量体は単独でまたは二種以上を混合して用いることができる。

40 【0022】本発明に使用する(B)成分であるアリアルポレート化合物の代表的なものを一般式で示すと、下記一般式(2)

【0023】

【化8】



50 【0024】(但し、 R_3 、 R_4 および R_5 はそれぞれ同種あるいは異種の置換されていてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基であり、 R_6 ま

たはR₁は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基またはフェニル基であり、L⁺は金属陽イオン、4級アンモニウムイオン、4級ビリジニウムイオン、4級キノリニウムイオンまたはホスホニウムイオンである。)で示され、1分子中に少なくとも1個のホウ素-アリアル結合を有するボレート化合物である。

【0025】ホウ素-アリアル結合をまったく有しないボレート化合物は保存安定性が極めて悪く、空気中の酸素と容易に反応して分解するため好ましくない。

【0026】好適に使用されるアリアルボレート化合物を具体的に例示すると、1分子中に1個のアリアル基を有するボレート化合物として、トリアルキルフェニルホウ素、トリアルキル(p-クロロフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-フロロフェニル)ホウ素、トリアルキル(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、トリアルキル[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、トリアルキル(p-ニトロフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ニトロフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-ブチルフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ブチルフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、トリアルキル(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルビリジニウム塩、エチルビリジニウム塩、ブチルビリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等を挙げることができる。

【0027】また、1分子中に2個のアリアル基を有するボレート化合物としては、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ(p-クロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-フロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、ジアルキルジ[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、ジアルキルジ(p-ニトロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ニトロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-ブチルフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ブチルフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基は上記と同様)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルビリ

ジニウム塩、エチルビリジニウム塩、ブチルビリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【0028】さらに、1分子中に3個のアリアル基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ(p-クロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-フロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、モノアルキルトリ[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、モノアルキルトリ(p-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ニトロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素(アルキル基は上記と同様)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルビリジニウム塩、エチルビリジニウム塩、ブチルビリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【0029】1分子中に4個のアリアル基を有するボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス(p-クロロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-フロロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、テトラキス[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素、テトラキス(p-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ニトロフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルフェニル)ホウ素、テトラキス(p-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-ブチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(p-オクチルオキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-オクチルオキシフェニル)ホウ素、(p-フロロフェニル)トリフェニルホウ素、(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルトリフェニルホウ素、(p-ニトロフェニル)トリフェニルホウ素、(m-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(p-ブチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(m-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(p-オクチルオキシフェニル)トリフェニルホウ素、(アルキル基は上記と同様)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルビリジニウム塩、エチルビリジニウム塩、ブチルビ

リジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【0030】保存安定性を考慮すると、1分子中に3個または4個のアリール基を有するボレート化合物を用いることがより好ましい。

【0031】当該ボレート化合物は1種または2種以上を混合して用いることも可能である。

【0032】これらのアリールボレート化合物は、酸性基含有重合性単量体100重量部に対して0.01~20重量部の範囲で添加するのが好ましい。より好ましくは0.05~15重量部の範囲である。0.01重量部未満では重合性が低下し、20重量部より多い場合には硬化体の諸物性、例えば耐候性が低下する為好ましくない。

【0033】本発明に使用する(C)成分である充填剤は、本発明の歯科用接着性組成物の硬化体に臨床に耐えうるだけの強度を与えるために必要であり、一般に用いられる無機充填剤、有機充填剤が何ら制限なく用いられる。

【0034】無機充填剤を具体的に例示すると、石英、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーマグネシア、シリカーカルシア、シリカーバリウムオキサイド、シリカーストロンチウムオキサイド、シリカーチタニアナトリウムオキサイド、シリカーチタニアカリウムオキサイド、シリカーアルミナナトリウムオキサイド、シリカーアルミナカリウムオキサイド、チタニア、ジルコニア、アルミナ等が挙げられる。

【0035】これら無機充填剤は、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理しても何ら差し支えない。表面処理の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤は、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 ϵ -メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。

【0036】また、酸性溶液下で陽イオンを溶出するイオン溶出性フィラーも好適に用いられる。該イオン溶出性フィラーを具体的に例示すると、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等の水酸化物、酸化亜鉛、ケイ酸塩ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス等が挙げられる。中でも、硬化体の耐着色性の点でフルオロアルミノシリケートガラスが最も優れており、好適である。該フルオロアルミノシリケートガラスは歯科用セメントとして使用される公知の物が使用できる。一般的に知られているフルオロアルミノシリケートガラスの組成は、イオン重量パーセントで、珪素、10~33；アルミニウム、4~30；アルカリ土類金属、5~36；アルカリ金属、0~10；リン、0.2~16；フッ素、2~40及び残量酸素のものが好適に使用される。上記アルカリ土類金属

の一部または全部をマグネシウム、ストロンチウム、バリウムで置換したものも好ましく、特にストロンチウムは硬化体にX線不透過性と高い強度を与えるためしばしば好適に使用される。

【0037】有機充填剤を具体的に例示すると、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルメタクリレート共重合体、エチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート-トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ポリエチレン、ナイロン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0038】また、無機酸化物とポリマーの複合体を粉碎したような無機有機複合充填材も好適に使用される。

【0039】上述した無機充填剤、有機充填剤を用いた場合には歯科用レジンセメントとなり、イオン溶出性フィラーを用いた場合にはグラスアイオノマーセメントとなる。

【0040】これら充填剤の形状は特に限定されず、通常の粉碎により得られる様な粉碎形粒子、あるいは球状粒子でもよい。

【0041】これら充填剤の粒子径は、特に限定されるものではないが、操作性の点で100 μ m以下のものが好適に使用される。これら充填剤の添加量は酸性基含有重合性単量体100重量部に対して、50~900重量部の範囲が好ましい。より好ましくは100~800重量部である。

【0042】50重量部未満では材料の物理的強度が低下し、900重量部より多い場合は酸性基含有重合性単量体とのなじみが悪くなり、操作性が低下する。尚、下記酸性基含有重合性単量体以外の他の重合性単量体をさらに配合する場合は、全ての重合性単量体を100重量部として計算する。

【0043】本発明の歯科用接着性組成物は、粘度の調節、あるいはその他の物性の調節のために、酸性基含有重合性単量体以外の他の重合性単量体を混合して重合することも有用である。

【0044】本発明に使用する(D)成分である他の重合性単量体は公知の化合物を何等制限なく使用できる。好ましい他の重合性単量体の具体例を示すと、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-シアノメチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリルモノ(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート系単量体；エチレングリコールジ(メタ)

アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエトキシエトキシエトキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス{4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル}プロパン、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、等の多官能(メタ)アクリレート系単量体等が挙げられる。

【0045】更に、上記(メタ)アクリレート系単量体以外の他の重合性単量体を混合して重合することも可能である。これらの他の重合性単量体を例示すると、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；スチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー等のスチレン、 α -メチルスチレン誘導体；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げることができる。これらの他の重合性単量体は単独でまたは二種以上を混合して用いることができる。

【0046】これらの他の重合性単量体の添加量は、酸性基含有重合性単量体100重量部に対して10~900重量部の範囲が好ましく、より好ましくは20~800重量部の範囲である。

【0047】さらに、本発明の歯科用接着性組成物には他の熱重合用、光重合用に用いられる公知の重合開始剤との併用も可能である。他の重合開始剤に何等制限はないが、好適に使用される他の重合開始剤を例示すれば、熱重合開始剤としては、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジ-t-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【0048】また、光重合開始剤として、カンファーキノン、ベンジル、 α -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノン、p, p'-ジメトキシベンジル、p, p'-ジクロロベンジルアセチル、1, 2-フェナントレンキノン、1, 4-フェナントレンキノン、3, 4-フェナントレンキノン、9, 10-フェナントレンキノン等の α -ジケトン類、2, 4-ジエチルチオキサントン等の

チオキサントン類、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1等の α -アミノアセトフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド誘導体が挙げられる。

【0049】特に好ましいのは α -ジケトンおよびアシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤であり、中でもカンファーキノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシドが好ましい。

【0050】上記重合開始剤はそれぞれ単独で用いられるだけでなく、必要に応じて複数の種類を組み合わせることもできる。

【0051】前述した無機充填剤、有機充填剤等を加えて歯科用レジンセメントとして用いる場合には、重合触媒として必須成分であるアリールポレート化合物に加えて、重合後の着色がひどくならない程度に過酸化ベンゾイル等の過酸化物及びジメチル-p-トルイジン等のアミンの添加が、重合速度の調節等の点で好適である。さらに、カンファーキノン等の α -ジケトン類及びジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のアミンの添加により、化学、光のデュアルキュア型のレジンセメントとして好適に用いられる。

【0052】また、前述のイオン溶出性フィラーを加えて歯科用ガラスアイオノマーセメントとして用いる場合には、重合触媒として必須成分であるアリールポレート化合物にカンファーキノン等の α -ジケトン類及びジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のアミンを組み合わせることが好適である。一般的なガラスアイオノマーセメントの重合は、酸性基含有重合性単量体とイオン溶出性フィラーとのキレート結合による架橋が主であるが、上述したガラスアイオノマーセメントは、さらに化学重合及び光重合を備えたトリプルキュア型として好適に用いられる。

【0053】これらの重合開始剤の添加量は、酸性基含有重合性単量体と必要に応じて配合する他の重合性単量体の合計100重量部に対して、0.01~20重量部の範囲が好ましい。

【0054】本発明の組成物において、その性能を低下

させない範囲で、有機溶媒、増粘剤等を添加することが可能である。当該有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、2-プロペン-1-オール、2-プロピン-1-オール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ブテンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、アリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンエーテル等のアルコール類またはエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメチルスルホキシド等があげられる。

【0055】中でも、生体に対する為害作用の少ないものが望ましく、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、2-プロペン-1-オール、2-プロピン-1-オール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、アリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレ

グリコールモノメチルエーテル、グリセリンエーテル、アセトン等が好適であり、特にエタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロパンジオール、アセトン等が最も好適に使用される。

【0056】上記有機溶媒は必要に応じ複数を混合して用いることも可能である。

【0057】本発明における歯科用接着性組成物の包装形態は、保存安定性を損なわない事を条件に適宜決定することができる。例えば、酸性基含有重合性単量体、その他の重合性単量体を主成分とする液と、アリアルボレート化合物及び充填剤を主成分とする粉を別個に包装し、使用時に混合することが可能である。また、酸性基含有重合性単量体と充填剤を主成分とするペーストと、その他重合性組成物、アリアルボレート化合物及び充填剤からなるペーストを別個に包装し、使用時に混合することも可能である。

【0058】

【発明の効果】本発明の歯科用接着性組成物は、酸性基含有重合性単量体が、アリアルボレート化合物の分解を開始させるとともにそれ自体も重合可能な為、重合性の低下がなく歯質との接着性に優れる。また、本発明の組成物を重合させた硬化体はアミンの酸化による着色もないため耐候性に優れている。従って、歯科用接着材料として有効であり、特に金属、セラミックス等の補綴物と歯質との接着に有効である。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。尚、実施例中に使用した化合物の略称または構造を下に示す。

【0060】(1) 略称または構造

PM: 2-メタクリロイルオキシエチル ジハイドロジェンホスフェート

PM2: ビス(2-メタクリロイルオキシエチル) ハイドロジェンホスフェート

MAC-10: 11-メタクリロイルオキシ-1, 11-ウンデカンジカルボン酸

AMPS: 2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸

bis-GMA: 2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)プロパン

D-2, 6E: 2, 2-ビス(4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル)プロパン

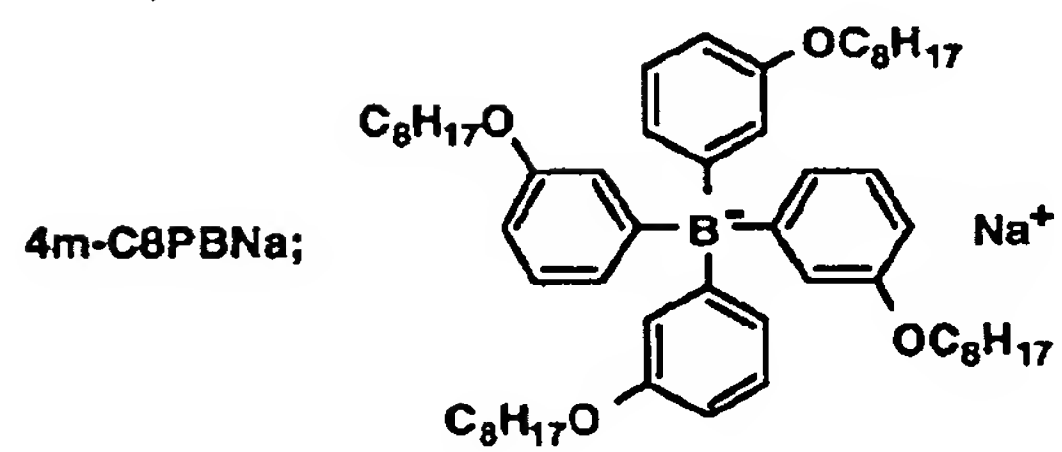
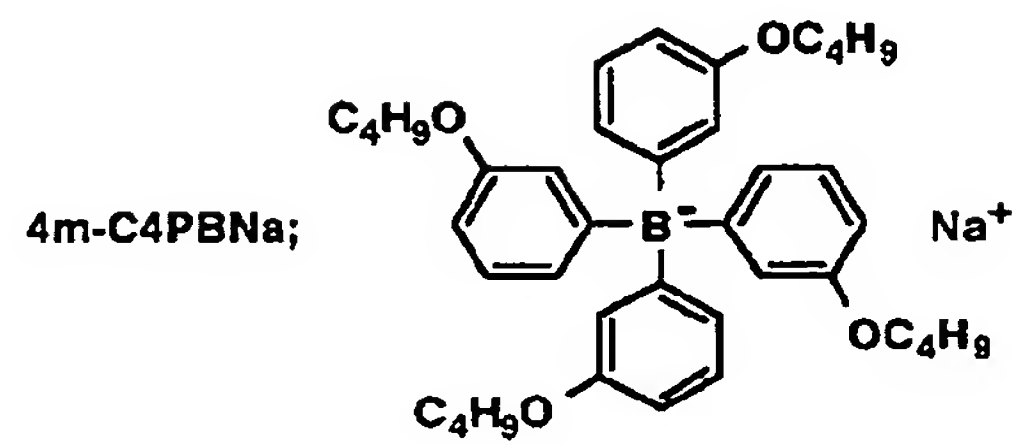
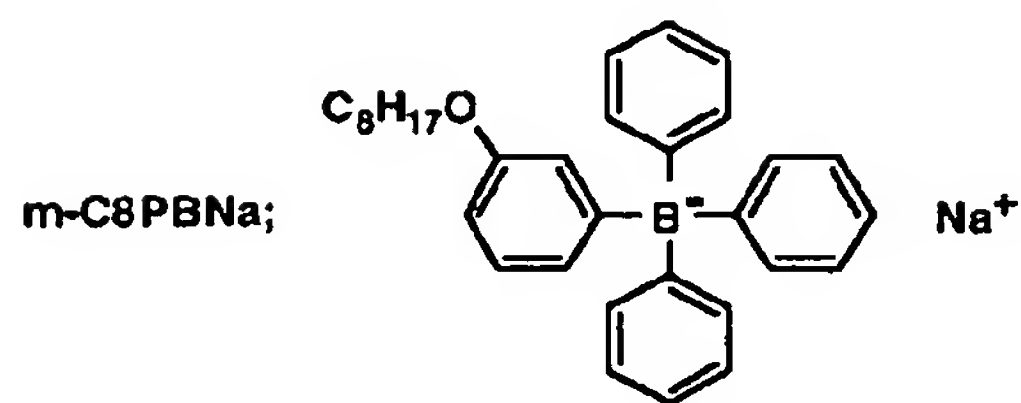
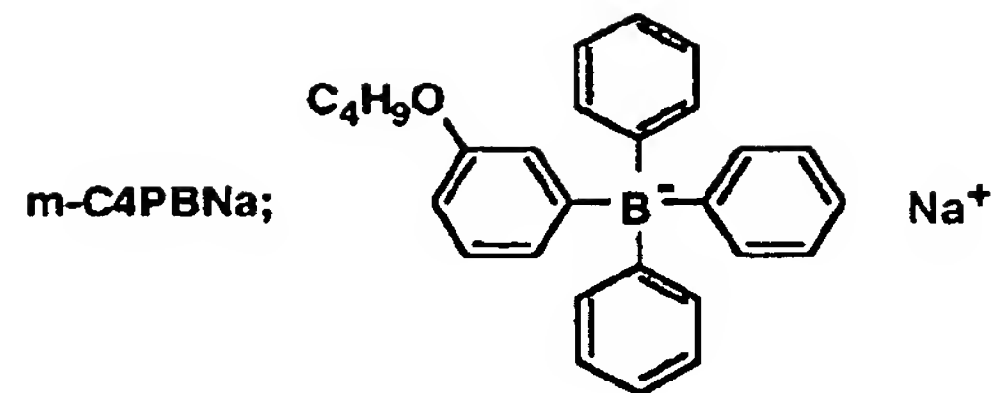
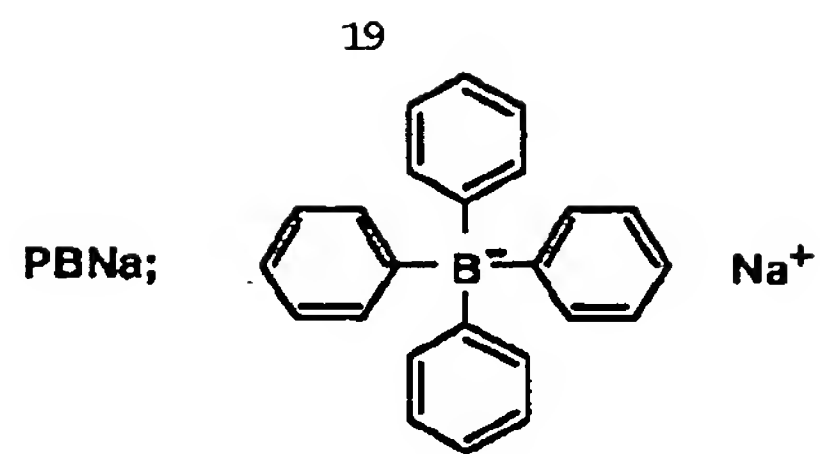
3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

BPO: 過酸化ベンゾイル

DMPT: ジメチル-p-トルイジン

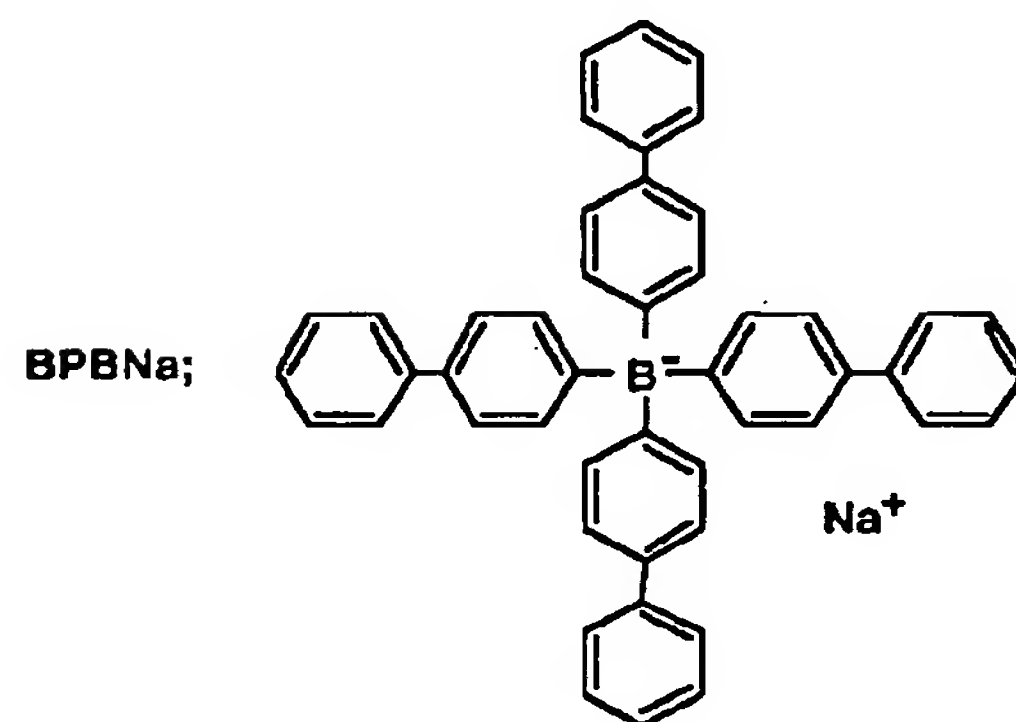
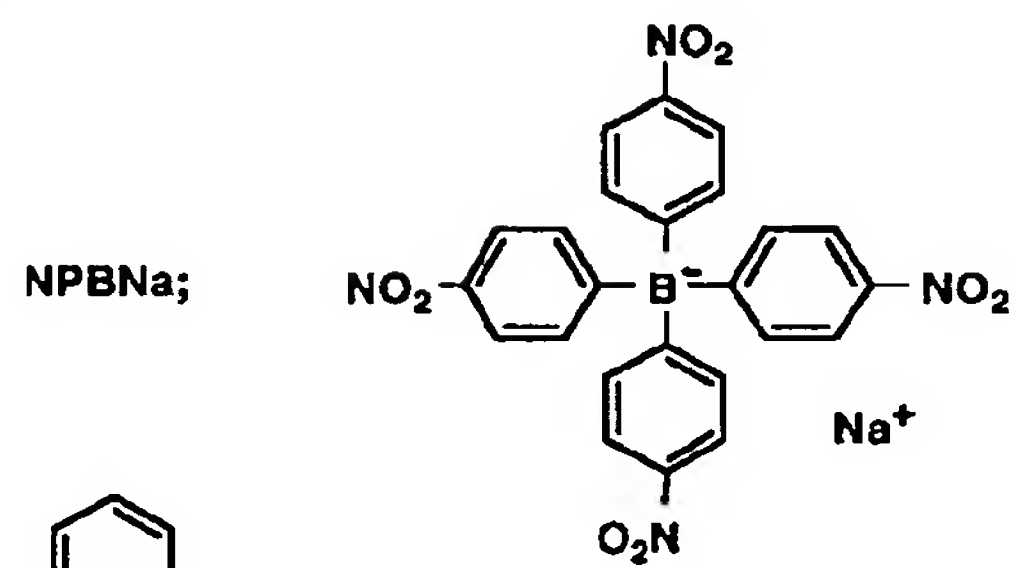
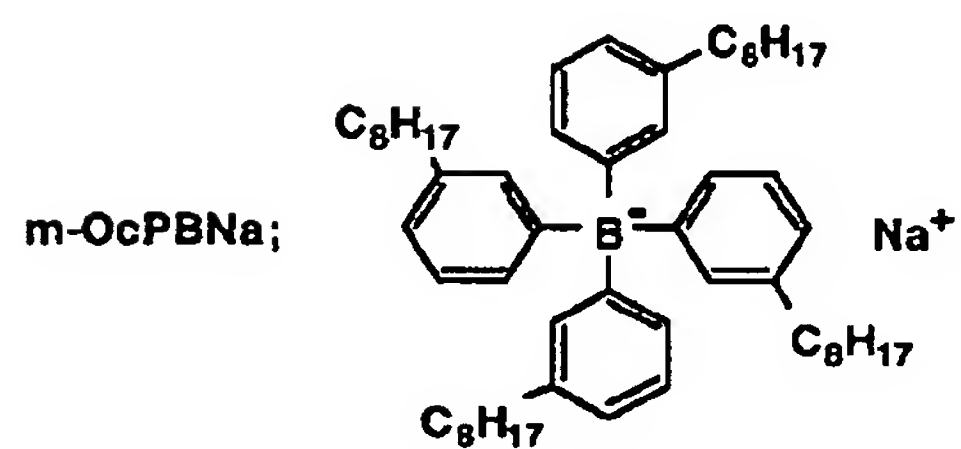
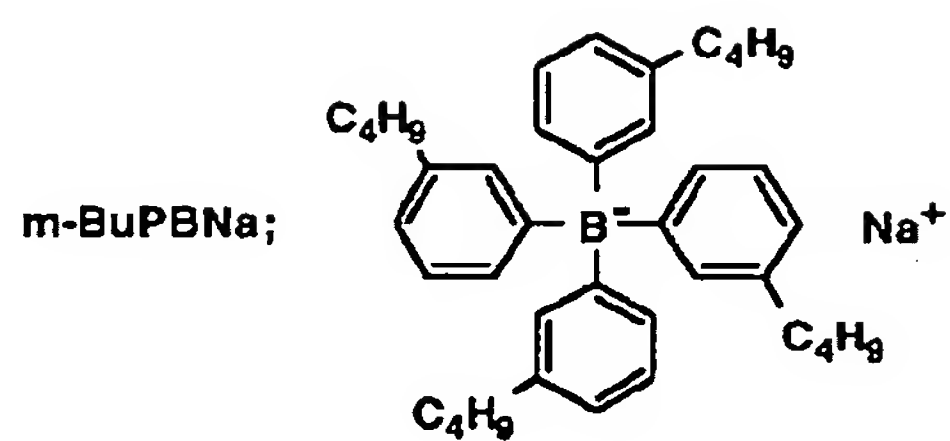
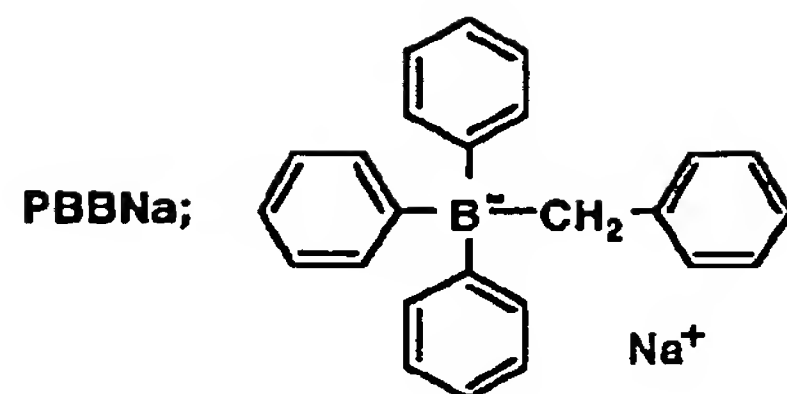
【0061】

【化9】



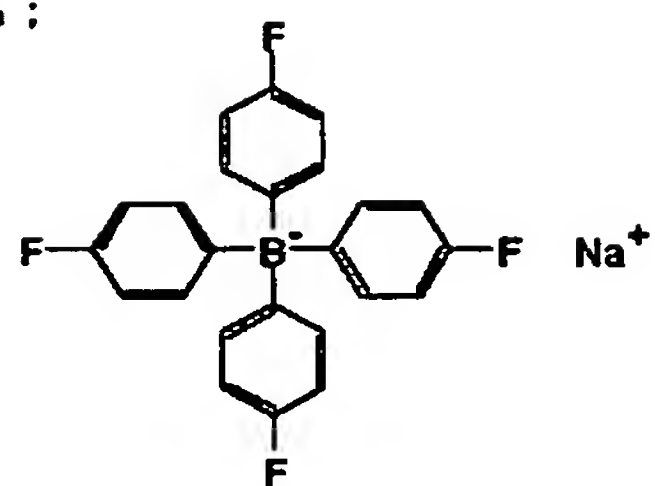
[0062]

[化10]



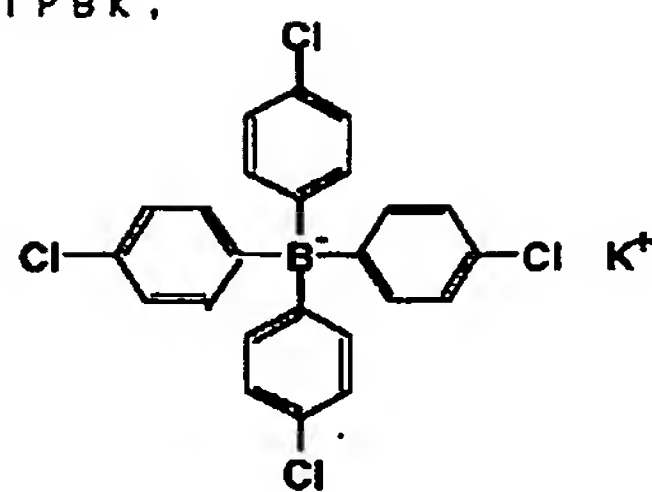
23

FPBNa ;

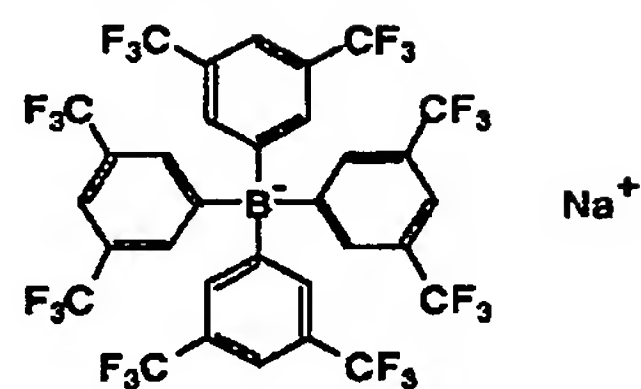


24

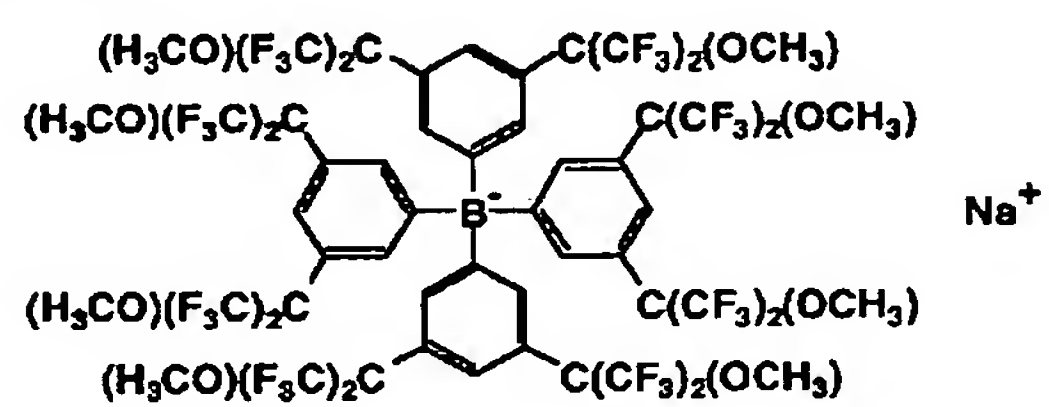
CIPBK ;



DFPBNa ;



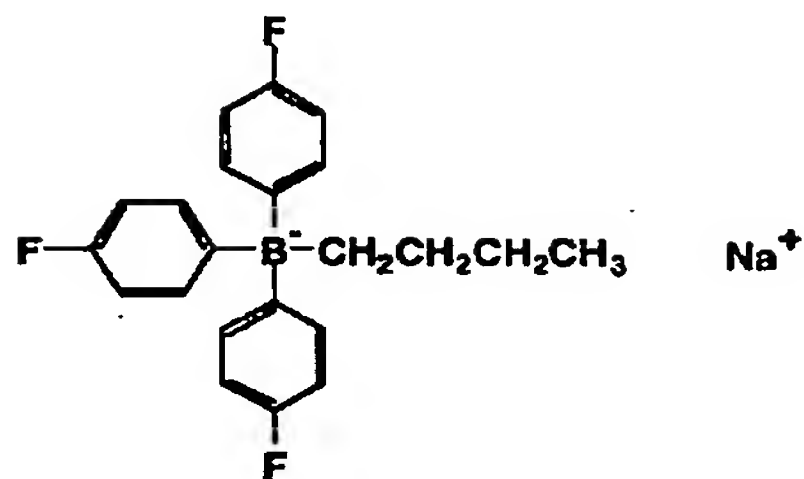
DMPBNa



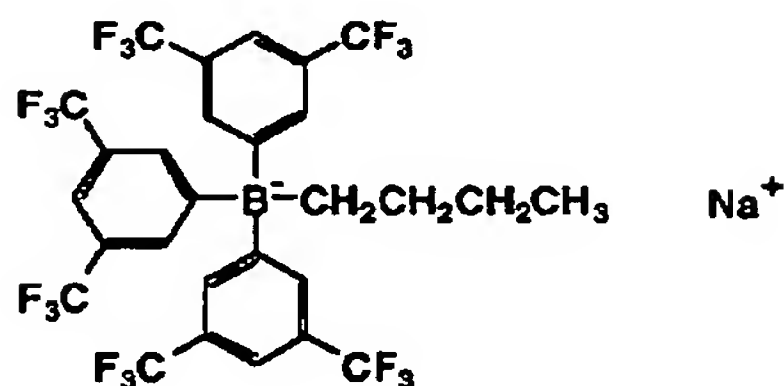
【0064】

【化12】

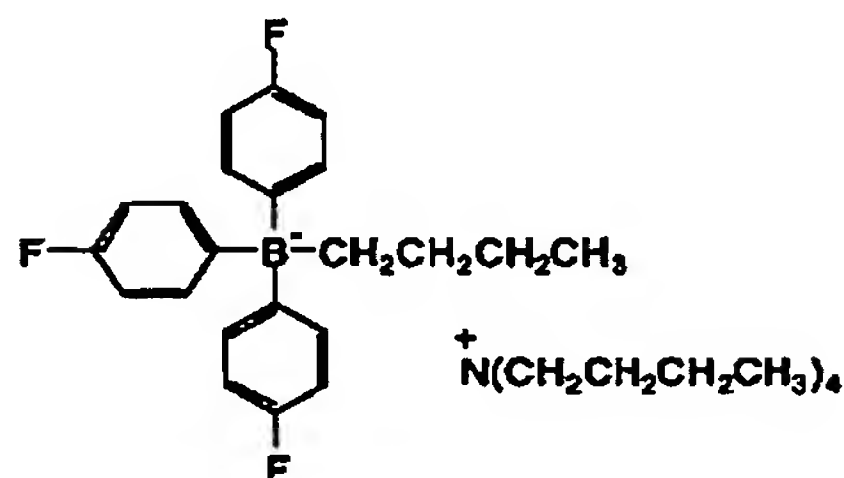
BFPBNa ;



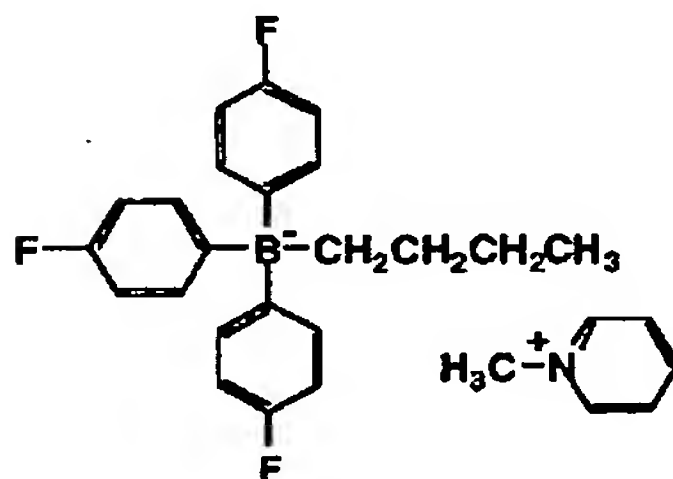
BDFPBNa ;



BFPBB ;



BFPBP ;



【0065】F-1：平均粒径9 μ mの石英粉末（非球状形の粉碎品）を1重量%の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理した充填材。

【0066】F-2：平均粒径0.2 μ mの球状のシリカジルコニアを2重量%の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理した充填材。

【0067】F-3：フルオロアルミノシリケートガラス（トクソーグラスアイオノマーセメントパウダー（トクヤマ社製））

F-4：F-2をbis-GMA60重量部と3G40重量部の溶液に分散させ、触媒にアゾビスイソブチロニトリルを用いて加熱重合により硬化物を得、次いでこの硬化物を粉碎して得た無機有機複合充填材。

【0068】（2）エナメル質、象牙質接着強度
屠殺後24時間以内に牛前歯を抜去し、注水下、#800のエメリーペーパーで唇面に平行になるようにエナメル質または象牙質平面を削り出した。次にこれらの面に

圧縮空気を約10秒間吹き付けて乾燥した後、ビスタイトレジンセメント（トクヤマ社製）に付属のコンディショナーを塗布し、10秒間放置後水洗し、圧縮空気を約5秒間吹き付けた。次いでこの平面に直径4mmの孔の開いた両面テープを固定して模擬窩洞を形成した。この模擬窩洞内にビスタイトレジンセメント付属のプライマーを塗布し、30秒間放置した後圧縮空気を約5秒間吹き付けた。その後、実施例または比較例の歯科用接着性組成物を模擬窩洞内に充填した後、その上から直径8mm ϕ のステンレス製のアタッチメントを圧接して、接着試験片を作製した。

【0069】上記接着試験片を37℃の水中に24時間浸漬した後、引っ張り試験機（オートグラフ、島津製作所製）を用いてクロスヘッドスピード10mm/minにて歯牙との接着強度を測定した。

【0070】実施例1

3gのPMから成る液と0.3gのPBNaと7gのF

-1から成る粉末をあらかじめ別個に調製し、使用直前に液と粉末を練和して歯科用接着性組成物とし、接着強度を測定した。その結果、エナメル質に対し18.1MPa、象牙質に対し14.1MPaの高い接着強度を得た。

【0071】実施例2-34

実施例1と同様に表1及び表2に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した結果、いずれの組成においても高い接着強度が得られた。

【0072】実施例35

1gのMAC-10と3.0gのF-1から成るペーストと0.3gのFPBNa、3.0gのF-1、2gの3G及び1gのD-2.6Eから成るペーストをあらかじめ別個に調製し、使用直前に2つのペーストを練和して歯科用接着性組成物とし、接着強度を測定した。その結果、エナメル質に対し18.7MPa、象牙質に対し15.9MPaの高い接着強度を得た。

【0073】実施例36-46

実施例35と同様に表3に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した。尚、充填剤は添加量を半分に分けて2つのペーストを調製した。その結果、

いずれの組成においても高い接着強度を示した。

【0074】比較例1

2gの3Gと1gのD-2.6Eから成る液と0.3gのm-C4PBNaと7gのF-1から成る粉末をあらかじめ別個に調製し、使用直前に液と粉末を練和して歯科用接着性組成物とし、接着強度を測定した。その結果、エナメル質に対し0.7MPa、象牙質に対し5.6MPaであった。酸性基含有重合性単量体を添加しなかった例であり、特にエナメル質に対する接着強度が低下した。

【0075】比較例2-3

実施例1と同様に表3に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した結果、充填剤の添加量が少ないため、組成物の強度が弱く接着強度が低下した。

【0076】比較例4-6

実施例35と同様に表3に示す組成で歯科用接着性組成物を調製し、接着強度を測定した。アリールボレート化合物を添加しなかった例、または添加量が少ない例であり、重合性が悪く接着強度が低下した。

【0077】

【表1】

表1

	酸性基含有重合性単量体				アリールポレート化合物					充填剤	その他	接着強度/MPa	
	PM	PM2	HAC-10	AMPS	PEtNa	m-CAPBNa	m-C8PBtNa	4m-C4PBtNa	4m-C8PBtNa	PBBtNa	m-BuPBtNa	m-0cPBtNa	イタリ質 象牙質
実施例1	30	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.1 14.1
実施例2	-	20	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.4 14.3
実施例3	-	30	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.8 14.6
実施例4	-	-	20	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.9 14.8
実施例5	-	-	30	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.6 15.3
実施例6	-	-	65	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.8 14.8
実施例7	-	10	10	-	3	-	-	-	-	-	-	-	18.4 14.6
実施例8	-	10	-	10	3	-	-	-	-	-	-	-	17.9 14.5
実施例9	-	-	30	-	-	3	-	-	-	-	-	-	18.5 14.2
実施例10	-	-	30	-	-	-	3	-	-	-	-	-	18.1 14.6
実施例11	-	-	30	-	-	-	-	3	-	-	-	-	18.5 15.5
実施例12	-	-	30	-	-	-	-	3	-	-	-	-	18.7 15.7
実施例13	-	-	30	-	-	-	-	5	-	-	-	-	18.3 15.2
実施例14	-	-	30	-	-	-	-	10	-	-	-	-	18.4 15.1
実施例15	-	-	30	-	-	-	-	-	3	-	-	-	18.8 15.5
実施例16	-	-	30	-	-	-	-	-	-	3	-	-	18.7 14.6
実施例17	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	3	-	18.3 14.1
実施例18	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	3	18.2 14.4

表2

	酸性基含有 重合性単量体 PM2 MAC-10	アリールポレート化合物										充填剤				その他	接着強度／MPa	
		BPDNa	FPDNa	ClPBK	DPPBNa	DMPBNa	BPPBNa	BDPPBNa	BPPBB	BPPBP	P-1	P-2	P-3	P-4	BPO		DMP	イタリ質
実施例18	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	17.1	13.9
実施例20	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	17.4	14.1
実施例21	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	17.8	13.6
実施例22	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	17.9	13.8
実施例23	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	17.6	14.4
実施例24	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	70	-	-	-	-	-	17.8	14.3
実施例25	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	70	-	-	-	-	-	17.4	14.6
実施例26	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	70	-	-	-	-	-	17.9	14.5
実施例27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	70	-	-	-	-	-	17.5	14.2
実施例28	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	18.5	15.6
実施例29	30	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	18.4	14.9
実施例30	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	18.1	15.4
実施例31	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	1	1	18.6	15.8
実施例32	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	18.0	15.2
実施例33	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	17.9	14.5
実施例34	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.3	15.7

表3

	酸性基含有 重合性単量体		アリールポレート化合物				充填剤				他重合性単量体			その他		接着強度/MPa	
	PM2	MAC-10	FPBNa	PBNa	m-C4PBNa	4m-C4PBNa	F-1	F-2	F-3	F-4	3G	D-2.6E	bisGMA	BPO	DMPT	珪素質	象牙質
実施例35	-	10	3	-	-	-	60	-	-	-	20	10	-	-	-	18.7	15.9
実施例36	-	10	-	3	-	-	60	-	-	-	20	10	-	-	-	18.4	15.1
実施例37	-	10	-	-	3	-	70	-	-	-	10	10	-	-	-	18.8	15.6
実施例38	10	-	-	-	3	-	60	-	-	-	20	10	-	-	-	18.4	15.4
実施例39	-	10	-	-	3	-	60	-	-	-	20	10	-	-	-	17.9	14.8
実施例40	-	10	-	-	3	-	60	-	-	-	20	10	-	1	1	18.2	15.0
実施例41	-	10	-	-	3	-	-	60	-	-	20	10	-	-	-	18.5	15.3
実施例42	-	10	-	-	3	-	-	-	60	-	20	10	-	-	-	18.0	14.9
実施例43	-	10	-	-	3	-	-	-	-	60	20	10	-	-	-	18.6	15.4
実施例44	-	10	-	-	3	-	60	-	-	-	20	-	10	-	-	18.6	15.2
実施例45	-	10	-	-	3	-	40	-	-	-	30	20	-	-	-	17.8	14.6
実施例46	-	10	-	-	-	3	60	-	-	-	20	10	-	-	-	18.4	14.9
比較例 1	-	-	-	-	3	-	70	-	-	-	20	10	-	-	-	0.7	5.6
比較例 2	-	90	-	-	3	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6	5.1
比較例 3	-	100	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.9	5.0
比較例 4	-	30	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	1	1	2.9	3.1
比較例 5	-	10	-	-	-	-	60	-	-	-	20	10	-	1	1	4.6	4.1
比較例 6	-	10	-	-	0.001	-	60	-	-	-	20	10	-	-	-	4.8	4.9

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第2区分
【発行日】平成14年9月11日(2002.9.11)

【公開番号】特開平9-309811
【公開日】平成9年12月2日(1997.12.2)
【年通号数】公開特許公報9-3099
【出願番号】特願平8-127446
【国際特許分類第7版】

A61K 6/00
C09J 4/00 JBG

【FI】

A61K 6/00 A
C09J 4/00 JBG

【手続補正書】
【提出日】平成14年6月27日(2002.6.27)

【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた結果、酸性基含有重合性単量体、アリールボレート化合物及び充填剤を組合せることにより、酸性条件下においても重合性が高く歯質との接着性に優れることを見いだした。

【手続補正2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】F-3：フルオロアルミノシリケートガラス(トクソーグラスアイオノマーセメントパウダー(トクヤマ社製))

F-4：F-2をbis-GMA60重量部と3G40重量部の溶液に分散させ、触媒にアゾビスイソブチロニトリルを用いて加熱重合により硬化物を得、次いでこの硬化物を粉砕して得た無機有機複合充填材。